

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71646

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶
C 2 2 C 38/00
38/54
H 0 1 F 1/053
H 0 4 R 9/06

識別記号
3 0 3

F I
C 2 2 C 38/00 3 0 3 A
38/54
H 0 4 R 9/06 Z
H 0 1 F 1/04 H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-249931

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社
東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川
内住宅11-806

(72) 発明者 藤田 浩一

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

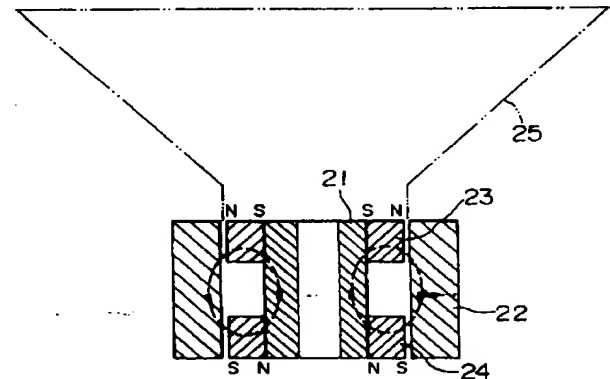
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピーカ

(57) 【要約】

【課題】 過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が極めて広く、室温で硬磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く製造でき、しかも材料強度が優れ、希土類磁石より低コストの金属ガラス合金を得、該金属ガラス合金をスピーカ用磁石材料として用いたスピーカの提供。

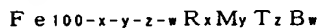
【解決手段】 Fe を主成分とし、希土類元素のうちから選択される1種又は2種以上の元素Rと、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuのうちから選択される1種又は2種以上の元素Mと、Bを含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20 K以上である硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石23、24を有するスピーカ。



【特許請求の範囲】

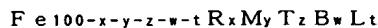
【請求項 1】 Fe を主成分とし、希土類元素のうちから選択される 1 種又は 2 種以上の元素 R と、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu のうちから選択される 1 種又は 2 種以上の元素 M と、B を含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が 20 K 以上である硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石を有することを特徴とするスピーカ。

【請求項 2】 前記硬磁性金属ガラス合金が下記の組成式で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のスピーカ。



但し、T は Co、Ni のうちから選択される 1 種または 2 種の元素であり、組成比を示す x、y、z、w は原子 % で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq y \leq 20\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq z \leq 20\text{原子}\%$ 、 $10\text{原子}\% \leq w \leq 30\text{原子}\%$ である。

【請求項 3】 前記硬磁性金属ガラス合金が下記の組成式で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のスピーカ。



但し、T は Co、Ni のうちから選択される 1 種または 2 種の元素であり、組成比を示す x、y、z、w、t は原子 % で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq y \leq 20\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq z \leq 20\text{原子}\%$ 、 $10\text{原子}\% \leq w \leq 30\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq t \leq 5\text{原子}\%$ であり、元素 L は Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、C、P のうちから選択される 1 種又は 2 種以上の元素である。

【請求項 4】 前記硬磁性金属ガラス合金に熱処理が施されて、 α -Fe 相と Fe₃B 相の 1 種または 2 種からなる結晶質相と、Nd₂Fe₁₄B 相からなる結晶質相を析出させたものを用いたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のスピーカ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スピーカに係わるもので、スピーカ用磁石材料として硬磁性金属ガラス合金を用いたスピーカに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のスピーカとしては、鉄からなるポールピースと、このポールピースの外方に隙間を隔てて設けられた円筒状のヨークと、これらポールピースとヨークの隙間の上下にそれぞれ配置されたリング状のスピーカ用磁石と、コーン状振動板から概略構成されたものが知られている。また、上記スピーカ用磁石により作られる磁気ギャップ間には音声コイルが配置されており、さらにこの音声コイルはコーン状振動板に接続されてい

る。この種のスピーカは、上記音声コイルに増幅器からの音声電流が流れると、それに応じて運動を起し、さらに接続されているコーン状振動板を動かし、音として放射することができるようになっている。ところで従来のスピーカにおいては、スピーカ用磁石材料としてフェライト磁石やアルニコ (Al-Ni-Co-Fe 系) 磁石が用いられており、また、これらの磁石よりも優れた性能を有する磁石材料としては Nd-Fe-B 系磁石または Sm-Co 系磁石などが用いられており、またさらに高い性能を目指して Sm-Fe-N 系磁石などの新しい合金磁石を用いる研究も数多くなされている。

【0003】 しかしながら Nd-Fe-B 系磁石や、Sm-Co 系磁石や、Sm-Fe-N 系磁石においては、10 at % 以上の Nd、または 8 at % 以上の Sm が必要であり、高価な希土類元素の使用量が多いことからフェライト磁石やアルニコ磁石よりも製造コストが高くなってしまうという欠点があった。また、Sm-Co 系磁石は、Nd-Fe-B 系磁石よりも高価な磁石であるため実用的でなかった。一方、アルニコ磁石は、上述のように希土類磁石に比べてコストは低いものの、保磁力が小さすぎるという問題があった。このため、低コストでフェライト磁石以上の硬磁気特性を備えたスピーカ用磁石材料の出現が望まれていた。

【0004】 そこで、上述の要望に対応するスピーカ用磁石材料として、アモルファス合金の採用が考えられている。従来、アモルファス合金と言え、1960 年代において最初に製造された Fe-P-C 系のアモルファス合金、1970 年代において製造された (Fe, Co, Ni)-P-B 系、(Fe, Co, Ni)-Si-B 系合金、1980 年代において製造された (Fe, Co, Ni)-M (Zr, Hf, Nb) 系合金、(Fe, Co, Ni)-M (Zr, Hf, Nb)-B 系合金が知られている。しかしながらこれらのアモルファス合金は、いずれも、 10^5 K/s レベルの冷却速度で急冷して製造する必要があるため、製造されたものの厚さは $50 \mu\text{m}$ 以下の薄帯であるため、スピーカ用磁石に適用するには厚みが薄すぎるという問題があった。このような問題を解決するために厚いバルク状のボンド磁石の採用が考えられているが、このボンド磁石は、Nd₂Fe₁₄B 相主体の合金の溶湯を液体急冷することにより作製された磁粉や、Fe₃B-Nd₂Fe₁₄B 系の交換スプリング磁粉をゴムやプラスチックの結合材と混合して圧縮成形または射出成形により成形されたものであるため、結合材が介在するため磁気特性が低く、また、材料強度が弱いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者は、金属ガラス合金 (glassy alloy) をスピーカ用磁石材料として採用することを検討した。金属ガラス合金とは、多元素合金のある種のものであり、結晶化の前の過冷却液

体領域の状態においてある広い過冷却液体領域を有するものである。そして、金属ガラス合金では、従来公知の液体急冷法で製造したアモルファス合金の薄帯に比べて厚みの厚いバルク状の合金となるものも発見されている。このような種類の金属ガラス合金としては、1988年～1991年にかけて、 $Ln-Al-TM$ 、 $Mg-Ln-TM$ 、 $Zr-Al-TM$ （ただし、 Ln は希土類元素、 TM は遷移金属を示す。）系等の組成のものが知られている。しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金は、いずれも、室温において磁性を持つことはなく、この点においてスピーカ用磁石材料として見た場合に工業的には大きな制約があった。従って、従来より室温で硬磁性を有し、厚いバルク状のものを得ることができる金属ガラス合金の研究開発が進められていた。

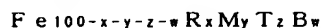
【0006】ここで各種の組成の合金において、過冷却液体領域状態を示すとしても、これらの過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x 、即ち、結晶化開始温度（ T_x ）と、ガラス遷移温度（ T_g ）との差、即ち、（ $T_x - T_g$ ）の値は一般に小さく、現実的には、金属ガラス形成能に乏しく、実用性のないものであることを考慮すると、上記の通りの広い過冷却液体領域の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚さの制約を克服可能なことから、冶金学的には大いに注目されるものである。しかし、工業材料として発展できるか否かは、室温で強磁性を示す金属ガラス合金の発見が鍵となっている。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、過冷却液体領域の温度間隔が極めて広く、室温で硬磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く製造でき、しかも材料強度が優れ、希土類磁石より低コストの金属ガラス合金を得、該金属ガラス合金をスピーカ用磁石材料として用いたスピーカを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるスピーカは、 Fe を主成分とし、希土類元素のうちから選択される1種又は2種以上の元素 R と、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Cu のうちから選択される1種又は2種以上の元素 M と、 B を含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上である硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石を有することを特徴とするものである。

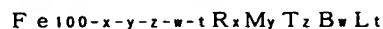
【0009】上記硬磁性金属ガラス合金は、下記の組成式で表されるものでも良い。



但し、 T は Co 、 Ni のうちから選択される1種または

2種の元素であり、組成比を示す x 、 y 、 z 、 w は原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq y \leq 20\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq z \leq 20\text{原子}\%$ 、 $10\text{原子}\% \leq w \leq 30\text{原子}\%$ である。

【0010】また、上記硬磁性金属ガラス合金は、下記の組成式で表されるものでも良い。



但し、 T は Co 、 Ni のうちから選択される1種または2種の元素であり、組成比を示す x 、 y 、 z 、 w 、 t は原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq y \leq 20\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq z \leq 20\text{原子}\%$ 、 $10\text{原子}\% \leq w \leq 30\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\% \leq t \leq 5\text{原子}\%$ であり、元素 L は Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Sn 、 C 、 P のうちから選択される1種又は2種以上の元素である。また、上記硬磁性金属ガラス合金は、熱処理が施されて、 $\alpha-Fe$ 相と Fe_3B 相の1種または2種からなる結晶質相と、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相からなる結晶質相を析出させたものでも良い。なお、本発明においては、製造上不可避の不純物、例えば、希土類酸化物などが少量含有されていても、本発明に係わる硬磁性金属ガラス合金の技術的思想の範囲内と見なすことができる。

【0011】

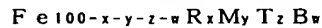
【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明のスピーカの実施の形態について説明する。図1は、本発明のスピーカの第一の実施形態を示す断面図である。図中符号21は鉄からなるボールピース、22は該ボールピース21の外方に隙間を隔てて設けられた円筒状の圧粉磁心（ヨーク）、23、24は上記ボールピース21とヨーク22の隙間の上下にそれぞれ配置されたスピーカ用磁石であり、25はコーン状振動板である。上記スピーカ用磁石23、24は、硬磁性金属ガラス合金焼結体からなり、リング状に形成されているものである。また、これらスピーカ用磁石23、24により作られる磁気ギャップ間には音声コイル（図示略）が配置されており、さらにこの音声コイルはコーン状振動板25に接続されている。このような構成のスピーカは、上記音声コイルに増幅器からの音声電流が流れると、それに応じて運動を起し、それに接続されているコーン状振動板25を動かし、音として放射することができるようになっていく。

【0012】つぎに、上記硬磁性金属ガラス合金焼結体をなす硬磁性金属ガラス合金について説明する。本発明に用いられる硬磁性金属ガラス合金の1つは、 Fe を主成分とし、これに希土類元素のうちから選択される1種又は2種以上の元素 R と、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Cu のうちから選択される1種又は2種以上の元素 M と、 B を所定量添加した成分系で実現される。更に上記の成分系において、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス

5

遷移温度を示す。)の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上であることを必要とする。上記の組成系において、Crを必ず含む場合は、 ΔT_x が40K以上であることが好ましい。

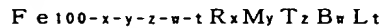
【0013】本発明に用いられる硬磁性金属ガラス合金の1つは、下記組成式で表されるものである。



この組成式において、TはCo、Niのうちから選択される1種または2種の元素であり、組成比を示すx、

y、z、wは、2原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、2原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq w \leq 30$ 原子%なる条件を満たすことが好ましい。

【0014】また、本発明に用いられる硬磁性金属ガラス合金の他の例としては、下記組成式で表されるものである。



この組成式において、TはCo、Niのうちから選択される1種または2種の元素であり、組成比を示すx、

y、z、w、tは、2原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、2原子% $\leq y \leq 20$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq w \leq 30$ 原子%、0原子% $\leq t \leq 5$ 原子%なる条件を満たし、元素LはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、C、Pのうちから選択される1種又は2種以上の元素である。また、本発明で用いられる硬磁性金属ガラス合金は、上記

$\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w$ なる組成式または上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w-t}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w\text{L}_t$ なる組成式において、組成比を示すxは原子%で、2原子% $\leq x \leq 12$ 原子%の範囲であることが好ましく、2原子% $\leq x \leq 8$ 原子%の範囲であるとさらに好ましい。さらに、本発明で用い

られる硬磁性金属ガラス合金は、上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w$ なる組成式または上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w-t}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w\text{L}_t$ なる組成式において、組成比を示すyは原子%で、2原子% $\leq y \leq 15$ 原子%の範囲であることが好ましく、2原子% $\leq y \leq 6$ 原子%の範囲であるとさらに好ましい。また、本発明で用いられる硬磁性金属ガラス合金は、上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w$ なる組成式または上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w-t}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w\text{L}_t$ なる組成式において、組成比を示すzは原子%で、0.1原子% $\leq z \leq 20$ 原子%の範囲であることが好ましく、2原子% $\leq z \leq 10$ 原子%の範囲であるとさらに好ましい。

【0015】また、本発明で用いられる硬磁性金属ガラス合金は、上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w$ なる組成式または上記 $\text{Fe}_{100-x-y-z-w-t}\text{R}_x\text{M}_y\text{T}_z\text{B}_w\text{L}_t$ なる組成式において、元素Mが $(\text{Cr}_{1-a}\text{M}'_a)$ で表され、M'はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cuのうちから選択される1種または2種以上の元素であり、0 $\leq a \leq 1$ であることを特徴とするものであってもよい。更に、このような組成式で表される硬磁性金属

6

ガラス合金においては、上記組成式中の組成比を示すaが0 $\leq a \leq 0.5$ の範囲であることが好ましい。本発明においては、上記硬磁性金属ガラス合金に熱処理が施されて、 $\alpha\text{-Fe}$ 相と Fe_3B 相の1種または2種からなる結晶質相と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相からなる結晶質相が析出されてなるものであることが好ましい。この硬磁性金属ガラス合金は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相などが析出したソフト磁性相と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相などが析出したハード磁性相からなる混相状態が形成されているので、ソフト磁性相とハード磁性相とを磁氣的に結合させた交換スプリング磁石特性を示すものとなる。なお、本発明においては、上述した結晶質相が析出したものも金属ガラス合金と呼ぶこととする。また、 ΔT_x を有するものを金属ガラスとし、 ΔT_x がないアモルファスと区別することとする。上記熱処理においては、上記硬磁性金属ガラス合金が500 \sim 850 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは550 \sim 750 $^{\circ}\text{C}$ で加熱がなされていることが、保磁力および最大エネルギー積が向上した硬磁性金属ガラス合金が得られる点で好ましい。熱処理が施された後(加熱された後)の硬磁性金属ガラス合金は、例えば、水焼入れなどの手段によって冷却される。

【0016】「組成限定理由」本発明に用いられる硬磁性金属ガラス合金の組成系において、主成分であるFeや、Coは、磁性を担う元素であり、高い飽和磁束密度と優れた硬磁気特性を得るために重要である。また、Feを多く含む成分系において ΔT_x が大きくなり易く、Feを多く含む成分系においてCo含有量を適正な値とすることで、 ΔT_x の値を大きくする効果がある。他の元素と複合添加することにより、磁気特性を劣化させずに ΔT_x の値を大きくすることができ、また、キュリー点を上げ、温度係数を下げる効果がある。具体的には、 ΔT_x を確実に得るためには、元素Tの組成比を示すzの値を0 $\leq z \leq 20$ の範囲、20K以上の ΔT_x を確実に得るためには、Tの組成比を示すzの値を2原子% $\leq z \leq 10$ 原子%の範囲とすることが好ましい。また、必要に応じて、Coの一部または全部をNiで置換しても良い。

【0017】Rは、希土類金属(Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er)のうちから選択される1種又は2種以上の元素である。これらの化合物である R_2FeB 相は一軸磁気異方性を生じさせ、保磁力(iHc)を増大させるために有効な元素であり、2原子%以上、15原子%以下の範囲であると良い。更に、Feの含有量を減らさずに高い磁化が保てるようにして、保磁力(iHc)との磁氣的なバランスを保持するためには、より好ましくは2原子%以上、12原子%以下、さらに好ましくは、2原子%以上、8原子%以下の範囲にすると良い。

【0018】MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuのうちから選択される1種又は2

種以上の元素である。これらは非晶質を生成させるために有効な元素であり、2原子%以上、20原子%以下の範囲であると良い。更に、高い磁気特性を得るためには、より好ましくは2原子%以上、15原子%以下、さらに好ましくは2原子%以上6原子%以下にすると良い。これら元素Mのうち、特にCrが有効である。Crは、その一部をTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cuのうちから選択される1種または2種以上の元素と置換することができるが、置換する場合の組成比aは、 $0 \leq a \leq 1$ の範囲であると、高い ΔT_x を得ることができるが、特に高い ΔT_x を確実に得るためには $0 \leq c \leq 0.5$ の範囲が好ましい。また、元素MのうちCuは、結晶化させて硬磁性とする際に、結晶の粗大化を防止する効果があり、硬磁気特性を向上させる作用がある。

【0019】Bは、高い非晶質生成能があり、本発明では10原子%以上、30原子%以下の範囲で添加する。Bの添加量が10原子%未満であると、 ΔT_x が消滅するために好ましくなく、30原子%よりも大きくなるとアモルファスが形成できなくなるために好ましくない。より高い非晶質形成能と良好な磁気特性を得るためには、14原子%以上、20原子%以下とすることがより好ましい。

【0020】上記の組成系に更に、Lで示される、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、C、Pのうちから選択される1種又は2種以上の元素を添加することもできる。本発明ではこれらの元素を0原子%以上、5原子%以下の範囲で添加することができる。これらの元素は主に耐食性を向上させる目的で添加するもので、この範囲を外れると、硬磁気特性が低下する。また、この範囲を外れるとガラス形成能が劣化するために好ましくない。

【0021】次に、上記組成の硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石の製造例について説明する。図2は本発明に係る硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石を製造するために好適に用いられる放電プラズマ焼結装置の一例の要部を示すもので、この例の放電プラズマ焼結装置は、筒型のダイ41と、このダイ41の内部に挿入される上パンチ42および下パンチ43と、下パンチ43を支え、後述するパルス電流を流す際の一方向の電極ともなるパンチ電極44と、上パンチ42を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となるパンチ電極45と、上下のパンチ42、43に挟まれた粉末原料46の温度を測定する熱電対47を主体として構成されている。

【0022】図4に、上記放電プラズマ焼結装置の全体構造を示す。図4に示す放電プラズマ焼結装置Aは、住友炭鉱株式会社製のモデルSPS-2050と称される放電プラズマ焼結機の一つであり、図2に示す構造を要部とするものである。図4に示す装置においては、

上部基盤51と下部基盤52を有し、上部の基盤51に接してチャンバ53が設けられ、このチャンバ53の内部に図2に示す構造の大部分が収納されて構成され、このチャンバ53は図示略の真空排気装置および雰囲気ガスの供給装置に接続されていて、上下のパンチ42、43の間に充填される原料粉末（粉粒体）46を不活性ガス雰囲気などの所望の雰囲気下に保持できるように構成されている。なお、図2と図4では通電装置が省略されているが、上下のパンチ42、43およびパンチ電極44、45には別途設けた通電装置が接続されていてこの通電装置から図3に示すようなパルス電流をパンチ42、43およびパンチ電極44、45を介して通電できるように構成されている。

【0023】上記構成の放電プラズマ焼結装置を用いて硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石を製造するには、成型用原料粉末46を用意する。この原料粉末46を作製するには、例えば、上記組成系の硬磁性金属ガラス合金の各成分の元素単体粉末もしくは元素単体塊状物（予め一部合金化していても良い。）を用意し、これら元素単体粉末もしくは元素単体塊状物を混合し、次いでこの混合粉末をArガス等の不活性ガス雰囲気中において、るつぼ等の溶解装置で溶解して所定組成の合金溶湯を得る。次にこの合金溶湯を鋳型に流し込んで徐冷する鋳造法により、あるいは単ロールもしくは双ロールを用いる急冷法によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、あるいは高压ガス噴霧法によって、バルク状、リボン状、線状体、粉末等の種々の形状として製造する工程と、粉末状以外のものは粉碎して粉末化する工程により得られる。

【0024】次に、原料粉末46を用意したならばこれを図2あるいは図4に示す放電プラズマ焼結装置の上下のパンチ42、43の間に投入し、チャンバ53の内部を真空引きするとともに、パンチ42、43で上下から圧力を加えて成形すると同時に、例えば図3に示すようなパルス電流を原料粉末46に印加して加熱し、成形する。この放電プラズマ焼結処理においては、通電電流により原料粉末46を所定の速度で素早く昇温することができ、また、通電電流の値に応じて原料粉末46の温度を厳格に管理できるので、ヒータによる加熱などよりも遥かに正確に温度管理ができ、これにより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

【0025】本発明において、焼結温度は、原料粉体を固化成形するために300℃以上とすることが必要であるが、原料粉末として用いられる硬磁性金属ガラス合金は、大きな過冷却液体の温度間隔 ΔT_x （ $T_x - T_g$ ）を有しているので、この温度領域で加圧焼結することによって、高密度の焼結体を好ましく得ることができる。また、放電プラズマ焼結装置の機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末試料にかかる温度よりも低い温度である。

【0026】本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とするのが好ましい。また、焼結の際の圧力については、加圧力が低すぎると焼結体を形成できないため、 $3\text{ t}/\text{cm}^2$ 以上とするのが好ましい。さらに、得られた焼結体に熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理温度は、 $500\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $550\sim 750^{\circ}\text{C}$ で加熱がなされていることが、保磁力および最大エネルギー積が向上した硬磁性金属ガラス合金焼結体を得られる点で好ましい。熱処理を行う際の昇温速度は、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、好ましくは $20^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

【0027】このようにして得られた硬磁性金属ガラス合金焼結体は、原料粉末として用いられた硬磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであり、過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が極めて広く、室温で優れた硬磁性特性を有し、また、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚いバルク状のものであり、また、ゴムやプラスチックなどの結合材が介在されていないから、磁気特性が良好であり、材料強度が強いという利点がある。また、この硬磁性金属ガラス合金焼結体においては、希土類元素の使用量を少なくとも良好な磁気特性が得られるので、従来の $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石や $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石より低コストとすることができ、従来のフェライトやアルニコ磁石より硬磁気特性が優れる。

【0028】また、Lで示される、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Sn 、 C 、 P のうちから選択される1種又は2種以上の元素が添加されたものにあつては、耐食性にも優れ、防錆性も良好である。さらに、このバルク状の硬磁性金属ガラス合金焼結体は、熱処理により、より良好な磁性を示すことができる。従つて、第一の実施形態のスピーカにあつては、上述のような硬磁性金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石23、24が備えられたことにより、高性能のものが得られる。尚、上述の実施形態では、硬磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法によりバルク状の硬磁性金属ガラス焼結体を得る場合について説明したが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによつてもバルク状の硬磁性金属ガラス焼結体を得ることができる。

【0029】図5は、本発明のスピーカの第二の実施形態を示す断面図である。図中符号31、32は対向配置された上下一対の鉄からなるポールピース、33は該ポールピース31、32の間に配設されたスピーカ用磁石、34はこれらのポールピース31、32及びスピーカ用磁石33の外方に隙間を隔てて設けられた円筒状のヨーク、35はコーン状振動板であり、36は磁気シールドカバーである。上記スピーカ用磁石33は、上述の硬磁性金属ガラス合金焼結体からなり、リング状に形成

されたものである。上記ポールピース31、32、磁石33は、ボルト37、ワッシャー38、ナット39により磁気シールドカバー36に取り付けられている。第二の実施形態のスピーカにあつては、上述の金属ガラス合金焼結体からなるスピーカ用磁石33が備えられたことにより、上述の第一の実施形態のスピーカと略同様の効果がある。

【0030】

【実施例】

(金属ガラス合金薄帯および焼結体の製造例1) Fe と、 Co と、 Nd と、 Cr 又 Zr の単体純金属と純ボロン結晶を Ar ガス雰囲気中において混合しアーク溶解して母合金を製造した。次に、この母合金をルツボで溶解し、 60 cmHg のアルゴンガス雰囲気中において 4000 r. p. m で回転している銅ロールにルツボ下端の $0.35\sim 0.45\text{ mm}$ 径のノズルから射出圧力 $0.50\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で吹き出して急冷する単ロール法を実施することにより、アモルファス単相組織の金属ガラス合金薄帯試料を製造した。ここで用いた単ロール液体急冷装置の単ロールは、その表面が $\#1500$ で仕上げされたものであつた。また、単ロールとノズル先端とのギャップは、 0.30 mm であつた。

【0031】さらに、得られた金属ガラス合金薄帯試料をローターミルを用いて大気中で粉砕することで粉末化した。得られた粉末の中で粒径 $53\sim 105\mu\text{m}$ のものを選別して後の工程に原料粉末として使用した。約 2 g の上記原料粉末を WC 製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填した後、図2に示すダイ41の内部に装填し、チャンバの内部を $3\times 10^{-5}\text{ torr}$ の雰囲気中で上下のパンチ42、43で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通電することにより焼結し、焼結体を得た。パルス波形は図3に示すように12パルス流した後で2パルス休止するものとし、最高 $4700\sim 4800\text{ A}$ の電流で原料粉末を加熱した。ここでの焼結条件は、試料に $6.5\text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた状態で室温から焼結温度まで加熱し、約5分間保持することにより行った。焼結時の昇温速度は $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。得られた試料は、X線回折と示差走査熱量測定(DSC)により分析し、透過電子顕微鏡(TEM)により観察し、振動試料型磁力計(VSM)にて 15 kOe 、室温において磁気特性を測定した。

【0032】図6は、 $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}$ ($x=0, 2, 4, 6$ 原子%)なる組成の薄帯試料をそれぞれ昇温速度 $0.67\text{ K}/\text{秒}$ で $127\sim 827^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱したときのDSC曲線を求めた結果を示すものである。図6から $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10}\text{B}_{20}$ なる組成の金属ガラス合金薄帯試料の場合、3つ以上の発熱ピークが観察され結晶化は3段階以上で起こっているものと考えられ、また、結晶化開始温度 T_x 以下においてガラス遷移温度 T_g は観察されないが、 Zr を添加し、添加量を

増加させると、Zrの添加量が4原子%以上においてT_x以下の温度においてT_gに対応すると思われる吸熱反応が観察されることがわかる。

【0033】図7は、Fe₆₃Co₇Nd_{10-x}Cr_xB₂₀ (x=0, 2, 4, 6原子%)なる組成の焼結体試料を真空封入した後、マッフル炉を用いて585℃(858K)~750℃(1023K)、保持時間300秒で熱処理した場合の磁気特性の熱処理温度依存性を調べた結果を示すものである。図7に示した結果から飽和磁化については、Crが添加された実施例の試料(x=2, 4, 6)はCrが添加されていない比較例の試料(x=0)に比べて大きく、1T以上の高い値を示すことがわかる。残留磁化については、いずれの試料においても、熱処理温度上昇に伴い増大する傾向を示しており、また、Crが添加された実施例の試料(x=2, 4, 6)はCrが添加されていない比較例の試料(x=0)に比べて大きく、0.8T程度まで上昇し、非常に高い角型比を示していることがわかる。保磁力については、Crが添加された実施例の試料(x=2, 4, 6)はCrの添加量および熱処理温度にかかわらずCrが添加されていない比較例の試料(x=0)に比べて低いが、最大エネルギー積はx=4, 6の試料については、大きくなっていることがわかる。

【0034】図8は、Fe₆₃Co₇Nd₄Cr₆B₂₀なる組成の薄帯試料を粉碎して得られた原料粉末を用いて作製した焼結体について熱処理前後のI-Hループを求めたものである。図9は、比較のためにFe₆₃Co₇Nd₁₀B₂₀なる組成の薄帯試料を粉碎して得られた原料粉末を用いて作製した焼結体について熱処理前後のI-Hループを求めたものである。図8~図9から明らかなように、比較例のFe₆₃Co₇Nd₁₀B₂₀なる組成の焼結体の場合、熱処理されていない急冷状態のままのもの(a s-Q)は軟磁性を示し、結晶化熱処理により硬磁性を示している。また、結晶析出初期の段階では析出相が非常に微細であること、熱処理温度上昇に伴って保磁力の減少、角型比の劣化が観察されることがから各析出相、特に、ソフト磁性相の粒成長が起ることがわかる。これに対してCrが添加された実施例のFe₆₃Co₇Nd₄Cr₆B₂₀なる組成の金属ガラス合金焼結体の場合、熱処理

されていない急冷状態のままのものは軟磁性を示し、結晶化熱処理により硬磁性を示している。また、飽和磁化、残留磁化が非常に高く、結晶析出初期の段階から保磁力が増大し、1段階目の結晶化後に最大を示した後、僅かに減少することがわかる。これにより、最大エネルギー積は、比較例より大きな値を示すことがわかる。このことから、実施例の金属ガラス合金焼結体は、ソフト磁性相とハード磁性相からなる交換スプリング磁石となっており、スピーカ用磁石として好適に使用可能であることがわかる。

【0035】(金属ガラス合金薄帯および焼結体の製造例2) Feと、Coと、Ndと、Cr又はZrの単体純金属と純ボロン結晶をArガス雰囲気中において混合し、アーク溶解して母合金を製造した。次に、この母合金をルツボで溶解し、上述の製造例1と同様にして単ロール法を実施することにより、金属ガラス合金薄帯の試料を得た。さらに、得られた金属ガラス合金薄帯試料を上述の製造例1と同様にして粉末化して原料粉末を作製し、この原料粉末を用いて焼結体試料を作製した。得られた試料は、X線回折と示差走査熱量測定(DSC)により分析し、透過電子顕微鏡(TEM)により観察し、振動試料型磁力計(VSM)にて15kOe、室温において磁気特性を測定した。

【0036】次に、製造したFe₆₃Co₇Nd_{10-x}Cr_xB₂₀ (x=2, 4, 6原子%)なる組成の焼結体試料を真空封入した後、マッフル炉を用いて585℃(858K)~750℃(1023K)、保持時間300秒で熱処理した場合の磁気特性の熱処理温度依存性を調べた結果を表1に示す。また、比較のためにFe₆₃Co₇Nd₁₀B₂₀なる組成の焼結体試料を真空封入した後、マッフル炉を用いて660℃(933K)~750℃(1023K)、保持時間300秒で熱処理した場合の磁気特性の熱処理温度依存性を調べた結果を表1に合わせて示す。また、表1に単ロール法により製造された急冷状態のままの各組成の金属ガラス合金薄帯試料の密度を合わせて示す。

【0037】

【表1】

13
Fe₆₃Co₇Nd₁₀-xCr_xB₂₀の磁気特性

	熱処理温度 (°C)	I _s (T)	I _r (T)	I _r /I _s	iH _c (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	密度 (10 ³ kg/m ³)
Fe ₆₃ Co ₇ Nd ₁₀ B ₂₀	as-Q	0.964	0.064	0.066	49.66	0.08	6.510
	660	0.287	0.169	0.588	1051.22	11.73	
	670	0.349	0.232	0.664	1037.69	14.32	
	680	0.408	0.296	0.725	848.30	13.01	
	690	0.459	0.341	0.743	663.91	21.00	
	700	0.477	0.358	0.750	633.91	22.99	
	750	0.630	0.401	0.637	289.10	17.71	
Fe ₆₃ Co ₇ Nd ₈ Cr ₂ B ₂₀	as-Q	0.993	0.083	0.084	—	—	6.771
	645	1.194	0.931	0.780	5.51	2.93	
	665	1.177	0.908	0.772	6.22	3.34	
	700	1.180	0.893	0.757	7.12	3.80	
	750	1.028	0.613	0.596	77.52	5.98	
Fe ₆₃ Co ₇ Nd ₆ Cr ₄ B ₂₀	as-Q	0.904	0.079	0.088	—	—	6.774
	620	1.038	0.742	0.715	242.63	31.00	
	640	1.018	0.737	0.723	307.17	39.09	
	650	0.989	0.740	0.748	410.06	56.98	
	700	0.976	0.727	0.745	394.70	51.36	
Fe ₆₃ Co ₇ Nd ₄ Cr ₆ B ₂₀	as-Q	0.864	0.069	0.080	—	—	6.777
	585	0.979	0.825	0.843	144.99	42.84	
	600	0.964	0.818	0.848	197.11	56.23	
	650	0.969	0.763	0.788	224.17	46.04	
	700	0.992	0.745	0.751	216.93	38.13	

【0038】表1中、as-Qは熱処理していない急冷状態のままの合金薄帯試料、Taは熱処理温度、I_sは飽和磁化、I_rは残留磁化、I_r/I_sは角形比、iH_cは保磁力、(BH)_{max}は最大エネルギー積を示す。

【0039】表1に示した結果から飽和磁化については、Crが添加された実施例の試料はCrが添加されていない比較例の試料に比べて大きく、1T程度以上の高い値を示すことがわかる。残留磁化については、Crが添加された実施例の試料は、Crが添加されていない比較例の試料に比べて大きく、0.6~0.9T程度まで上昇し、非常に高い角形比を示していることがわかる。次に、表1に示す各組成の焼結体試料をそれぞれ昇温速度0.67K/秒で127~827℃の範囲で加熱したときのDSC曲線から過冷却液体領域の温度間隔ΔTxを調べたところ、比較例のFe₆₃Co₇Nd₁₀B₂₀なる組成のアモルファス合金薄帯試料ではΔTxは観察できず、Fe₆₃Co₇Nd₈Cr₂B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料ではΔTx=51K、Fe₆₃Co₇Nd₆Cr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料ではΔTx=40K、Fe₆₃Co₇Nd₄Cr₆B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料ではΔTx=52Kであった。なお、Fe₆₃Co₇Nd₄Zr₆B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料ではΔTx=35Kであり、Crが添加されている方が過冷却液体領域の温度間隔ΔTxが広いことがわかった。

【0040】(製造例3) Feと、Coと、Ndと、Zrの単体純金属と純ボロン結晶をArガス雰囲気において混合しアーク溶解して母合金を製造した。次に、この母合金をルツボで溶解し、60cmHgのアルゴンガ

ス雰囲気中において4000r.p.mで回転している銅ロールにルツボ下端の0.35~0.45mm径のノズルから射出圧力0.50kgf/cm²で吹き出して急冷する単ロール法を実施することにより、アモルファス単相組織の金属ガラス合金薄帯試料を製造した。ここで用いた単ロール液体急冷装置の単ロールは、その表面が#1500で仕上げされたものであった。また、単ロールとノズル先端とのギャップは、0.30mmであった。

次に、Fe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料の加熱温度(K)と発熱量との関係を調べた。その結果を図10に示す。図10は、Fe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料のDSC曲線を示すものである。また、Fe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料の加熱温度(K)と伸び率との関係を調べた。その結果を図11に示す。図11中、曲線(口)はFe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料のTMA曲線、曲線(ハ)はDTMA曲線である。図10~図11から明らかなように、DSC曲線では920Kと960K付近に発熱ピークが認められ、DTMA曲線から900(K)付近の微分値の絶対値が大きいことから、900(K)付近で試料が伸び易く、また、TMA曲線では850~950(K)の温度領域で温度の上昇に伴って試料が急激に伸びていることがわかる。このことは、過冷却液体温度領域において粘性流動が起こっていることを示している。このように非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば高密度化するために有利である。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明のスピーカ

は、Feを主成分とし、希土類元素のうちから選択される1種又は2種以上の元素Rと、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuのうちから選択される1種又は2種以上の元素Mと、Bを含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上である硬磁性金属ガラス合金焼結体をスピーカ用磁石として有することを特徴とするものである。

【0042】本発明に用いられる硬磁性金属ガラス合金焼結体は、過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が極めて広く、室温で優れた硬磁性特性を有し、また、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚いバルク状のものであり、また、ゴムやプラスチックなどの結合材が介在されていないものであるから、磁気特性が良好であり、材料強度が強いという利点がある。また、この硬磁性金属ガラス合金焼結体にあつては、希土類元素の使用量を少なくとも良好な磁気特性が得られるので、従来のSm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石より低コストとすることができ、従来のフェライトやアルニコ磁石より硬磁気特性が優れる。また、Lで示される、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、C、Pのうちから選択される1種又は2種以上の元素が添加されたものにあつては、耐食性にも優れ、防錆性も良好である。

【0043】さらに、上記焼結体をなす硬磁性金属ガラス合金は、熱処理を施して、 α -Fe相とFe₃B相の1種または2種からなる結晶質相と、Nd₂Fe₁₄B相からなる結晶質相を析出させることにより、 α -Fe相などが析出したソフト磁性相と、Nd₂Fe₁₄B相などが析出したハード磁性相からなる混相状態を形成することができるので、ソフト磁性相とハード磁性相とを結合させた交換結合特性を示すことができ、より良好な磁性を示すことができる。従つて、本発明にあつては、上述のような硬磁性金属ガラス合金焼結体をスピーカ用磁石として用いることにより、高性能のスピーカを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のスピーカの第一の実施形態を示す断

面図である。

【図2】 本発明のスピーカに備えられる硬磁性金属ガラス合金からなるスピーカ用磁石の製造に好適に用いられる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図3】 図2に示す放電プラズマ焼結装置で原料粉末に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図4】 本発明のスピーカに備えられる硬磁性金属ガラス合金からなるスピーカ用磁石の製造に好適に用いられる放電プラズマ焼結装置一例の全体構成を示す正面図である。

【図5】 本発明のスピーカの第二の実施形態を示す断面図である。

【図6】 単ロール法により製造した場合の急冷状態のままのFe₆₃Co₇Nd_{10-x}Zr_xB₂₀（x=0, 2, 4, 6原子%）なる組成の薄帯試料のDSC曲線を求めた結果を示す図である。

【図7】 Fe₆₃Co₇Nd_{10-x}Cr_xB₂₀（x=0, 2, 4, 6原子%）なる組成の焼結体試料を585℃〜750℃、保持時間300秒で熱処理したときの磁気特性の熱処理温度依存性を示す図である。

【図8】 Fe₆₃Co₇Nd₄Cr₆B₂₀なる組成の焼結体試料について熱処理前後のI-Hループを示す図である。

【図9】 Fe₆₃Co₇Nd₁₀B₂₀なる組成の焼結体試料について熱処理前後のI-Hループを示す図である。

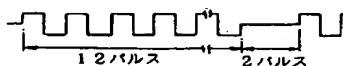
【図10】 Fe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料のDSC曲線を示す図である。

【図11】 Fe₆₃Co₇Nd₆Zr₄B₂₀なる組成の金属ガラス合金薄帯試料のTMA曲線とDTMA曲線を示す図である。

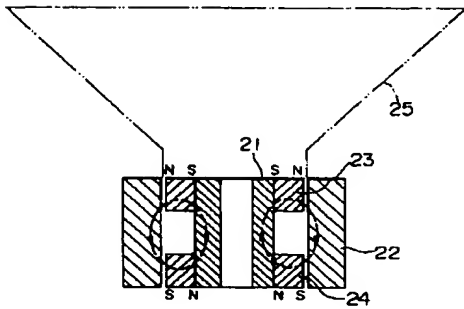
【符号の説明】

21・・・ポールピース、22・・・圧粉磁心（ヨーク）、23・・・スピーカ用磁石、24・・・スピーカ用磁石、25・・・コーン状振動板、31・・・ポールピース、32・・・ポールピース、33・・・スピーカ用磁石、34・・・ヨーク、35・・・コーン状振動板、36・・・磁気シールドカバー、37・・・ボルト、38・・・ワッシャー、39・・・ナット。

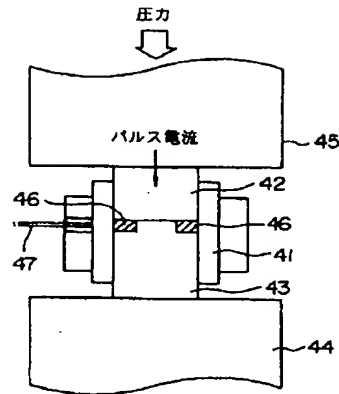
【図3】



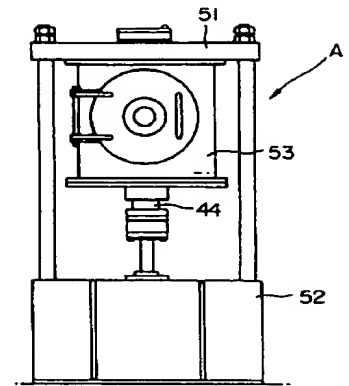
【図1】



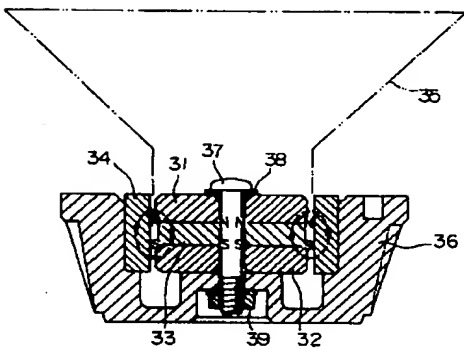
【図2】



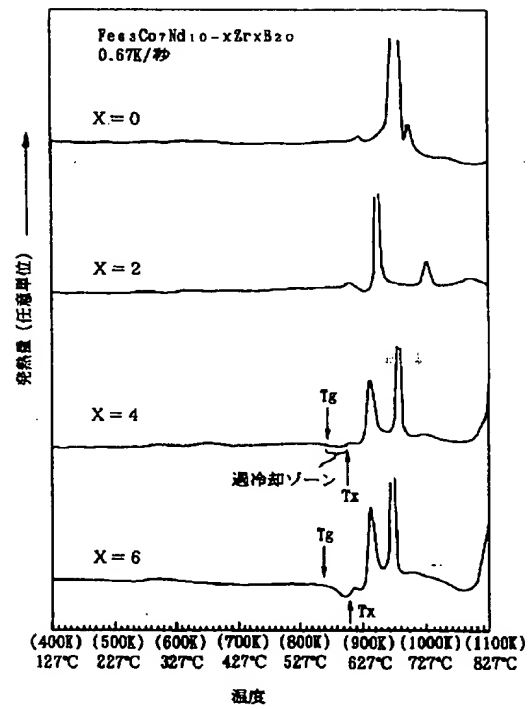
【図4】



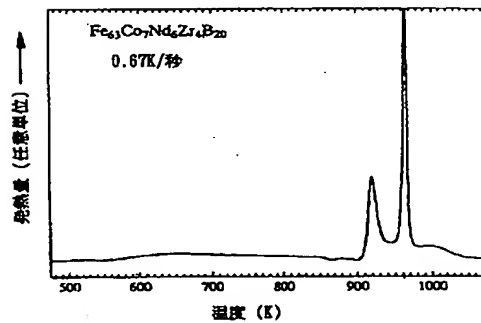
【図5】



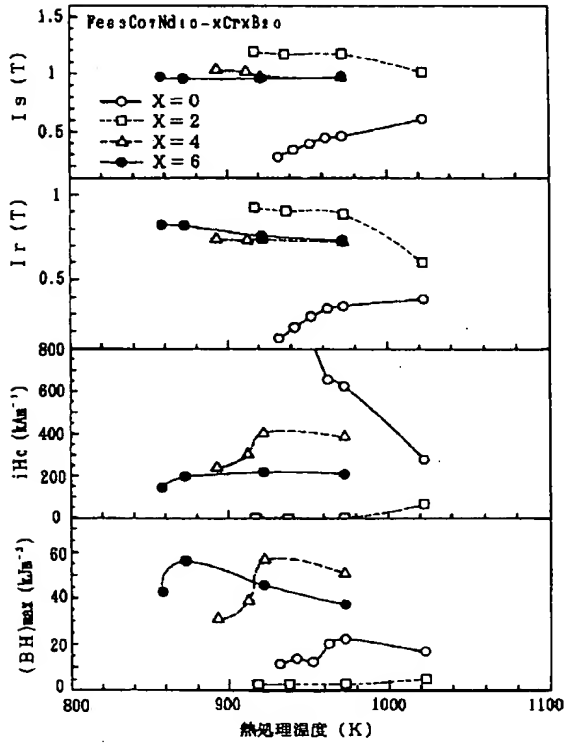
【図6】



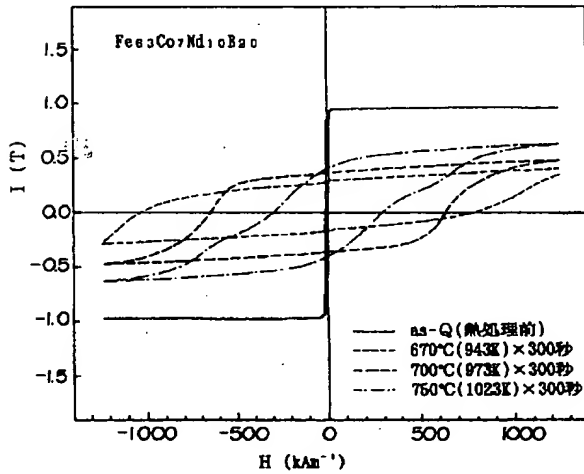
【図10】



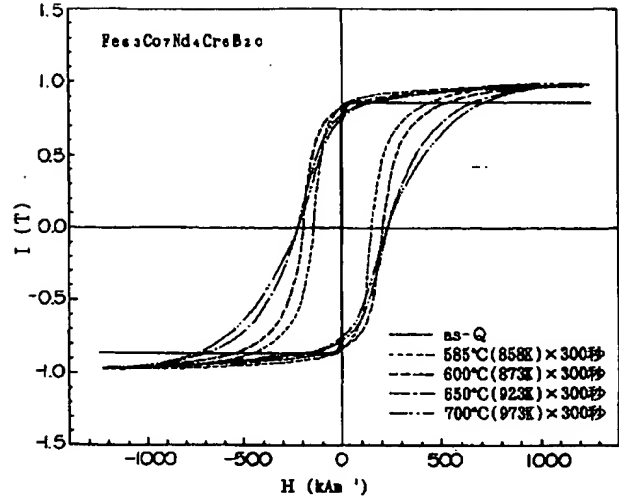
【図7】



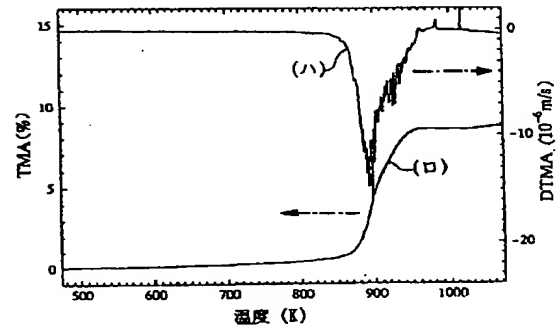
【図9】



【図8】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 牧野 彰宏
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内

(72)発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川
内住宅11-806